

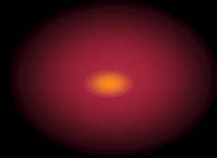


# 第七章：统计热力学基础





# 目 录



第一节:概论

第二节:玻兹曼统计

第三节:玻色-爱因斯坦统计和费米狄拉克统计

第四节:配分函数

第五节:各配分函数的求法及其对热力学函数的贡献

第六节:晶体的热容问题

第七节:分子的全配分函数





# 第一节：概 论

- 一:统计热力学的研究方法和目的

- ❖ 二:统计热力学的分类

统计单位(粒子)是否可以区分 { 非定位体系(如气体)  
定位体系(如晶体)

统计单位间有无相互作用 { (近)独立粒子体系(如理想气体)  
非独立粒子体系(如实际气体)

- ❖ 三:统计热力学的基本假定





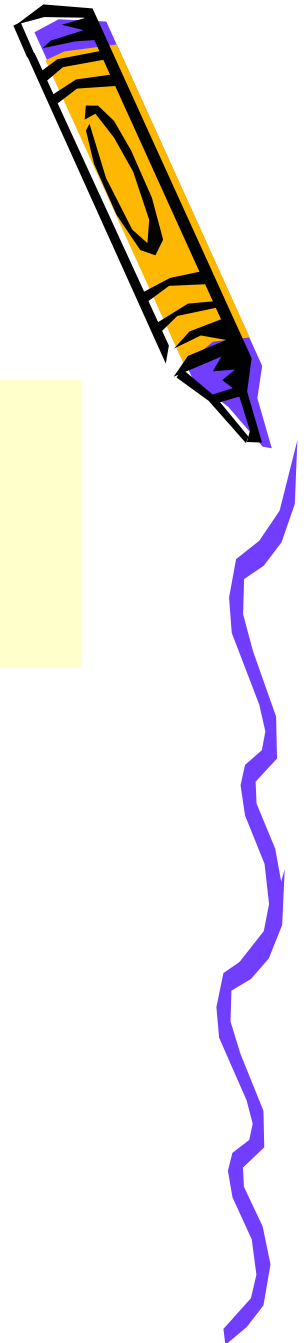
假定:

对于宏观状态 $(U, V, N)$ 一定的系统而言，  
任何一个可能出现的微观状态都具有相同的  
数学概率





## 第二节. 玻兹曼统计



### 一. 定位体系的最概然分布

设体系的U、V、N一定，体系的分子能级为  $\varepsilon_1$ 、  
 $\varepsilon_2$ 、 $\varepsilon_3$ …… $\varepsilon_i$ 的分配方式如下

能级： $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i$

一种分配方式： $N_1, N_2, \dots, N_i$

另一种分配方式： $N_1', N_2', \dots, N_i'$

每一种分配方式必须满足的条件：





$$\sum N_i = N \quad (3.1)$$

$$\sum N_i \varepsilon_i = U \quad (3.2)$$

每一种分配的分配方法数：

$$t_i = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (3.3)$$

包括各种分配方式的总微观状态数：

$$\Omega = \sum t_i = \sum \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (3.4)$$





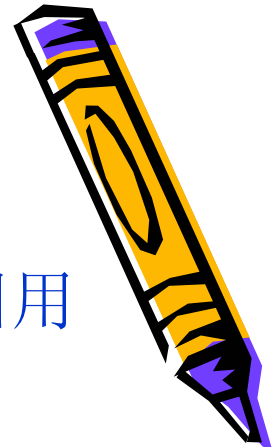
# 摘取最大项原理

玻兹曼认为:

(1) 在所有的分配中, 有一种分配方式的热力学概率最大, 这种分配称为最概然分配.

(2) 最概然分配的微观状态数最多, 基本上可以用它来代替总的微观状态, 也就是说最概然分布实质上可以代表一切分布, 最概然分布实际上也就是平衡分布.





下面的问题是如何选择 $N_i$ 使式(3.5)值最大,并对数引用斯特令公式,采用拉格朗日乘因子法,最后得:

$$N_i^* = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \quad (3.6)$$

注意:1.  $\alpha$ 、 $\beta$  是拉格朗日乘因子法中的待定因子,我们将于下一个部分中给予求算.

2. 当适合于式(3.6)的那一种分配就是微观状态数最多的一种分配,这种分布就叫做最概然分布.







### 三. $\alpha$ 、 $\beta$ 值的推导

已知:

$$\sum N_i^* = N \quad (3.7)$$

所以:

$$e^{\alpha} \sum e^{\beta \varepsilon_i} = N$$

代入式(3.6)得(3.7)

$$N_i^* = \frac{N e^{\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{\beta \varepsilon_i}}$$





已知:  $S = k \ln \Omega = k \ln t_m$ , 将式(3.6)和(3.7)代入后  
得:  $S = kN \ln \sum e^{\beta \epsilon_i} - k \beta u$  (3.8)

S 是 (U、N、 $\beta$ ) 的函数, 因 S 又是的 (N、U、V) 函数,  
因此式(3.8)是个**复合函数**,  $S[N、U、\beta(U、V)]$  当  
N 一定时, 根据复合函数的偏微分公式得:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\beta, N} + \left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{U, N} \left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_{V, N}$$

对式(3.8)求偏微商带入上式得:





$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N} = -k\beta$$

因为:  $dU = TdS - PdV$ , 所以上式等于  $1/T$

比较两式得:  $\beta = -1/kT$  (3.9)

带入式(3.7)得:

$$N_i^* = N \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}} \quad (3.10)$$

将式(3.9)带入式(3.8)得:

$$S = kN \ln \sum e^{-\varepsilon_i/kT} + U/T \quad (3.11)$$





$$A=U-TS=-NkT \sum e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (3.12)$$

注意：

式 (3. 11) 和 (3. 12) 就是定位体系的熵和亥姆霍兹自由能的表示式, 由于  $\varepsilon_i$  和体积有关, 所以在上式中A是 (T、V、N) 的函数, 因此由式 (3. 12) 表示的A是特性函数.





## 四.玻兹曼公式的讨论—非定位体系的最概然分布

- 1.简并度
- 简并度是一个能级上可能有的微观状态数,用符号表示,也称退化度或统计权重.
- 举例:气体分子平动能的公式为:

$$\varepsilon_i = \frac{h^2}{8mV^{3/2}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$





式中 $n_x, n_y, n_z$ 分别是在 $x, y, z$ 轴方向的平动量子数,

当  $\varepsilon_i = \frac{h^2}{8mV^{3/2}} * 3$  则 $n_x=1, n_y=1, n_z=1$ , 只有**一种**

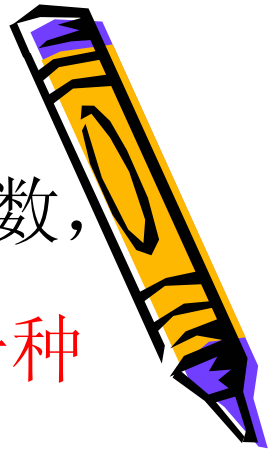
可能的状态, 则 $g_i=1$ , 是非简并的。

当  $\varepsilon_i = \frac{h^2}{8mV^{3/2}} * 6$

$n_x$	$n_y$	$n_z$
1	1	2
1	2	1
2	1	1

这时, 在  $\varepsilon_i$  相同的情况下, 有**三种**不同的微观状态,

则





设有N个不可分的分子,分子的能级是  $\varepsilon_1$ 、 $\varepsilon_2$ 、  
 $\varepsilon_3$ ..... $\varepsilon_i$ ,各能级各有  $g_1$  ,  $g_2$  , ...,  $g_i$  个微观状态,问N个分子的分布微观状态数有多少?

能级

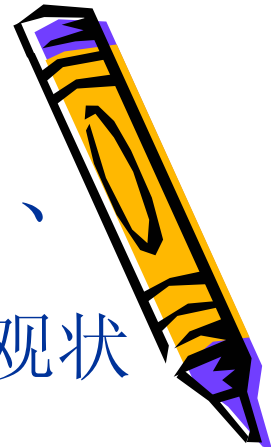
$\varepsilon_1$  ,  $\varepsilon_2$  , ...,  $\varepsilon_i$

各能级简并度

$g_1$  ,  $g_2$  , ...,  $g_i$

一种分配方式

$N_1$  ,  $N_2$  , ...,  $N_i$



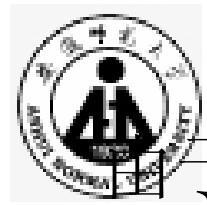


这种分配的方法数为:

$$\begin{aligned}\Omega_1 &= (g_1^{N_1} \cdot C_N^{N_1})(g_2^{N_2} \cdot C_{N-N_1}^{N_2}) \cdots \\ &= g_1^{N_1} \cdot \frac{N!}{N!(N-N_1)!} \cdot g_2^{N_2} \cdot \frac{(N-N_1)!}{N_2!(N-N_1-N_2)!} \cdots \\ &= g_1^{N_1} \cdot g_2^{N_2} \cdots \frac{N!}{N_1!N_2! \cdots N_i!} \\ &= N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (3.13)\end{aligned}$$







由于分配方式很多，所以在  $U$ 、 $V$ 、 $N$  一定的条件下，所有的总微态数为：

$$\Omega(U, V, N) = \sum_i N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (3.14)$$

求和的限制条件仍为：

$$\sum_i N_i = N \quad \sum_i N_i \varepsilon_i = U$$

令  $\ln \Omega \approx \ln t_m$ ，另外

$$t = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$





用拉格朗日乘因子法,在限制条件下选择 $N_i$ 使 $t_m$ 为极大值,结果得定位体系的玻兹曼最概然分布 $N_i^*$ , $S$ , $A$ 分别为:

$$N_i^* = N \frac{g_i e^{-\varepsilon_i / kT}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT}} \quad (3.15)$$

$$S_{\text{定位}} = kN \ln \sum g_i e^{-\varepsilon_i / kT} + U/T \quad (3.16)$$

$$A_{\text{定位}} = -NkT \ln \sum g_i e^{-\varepsilon_i / kT} \quad (3.17)$$



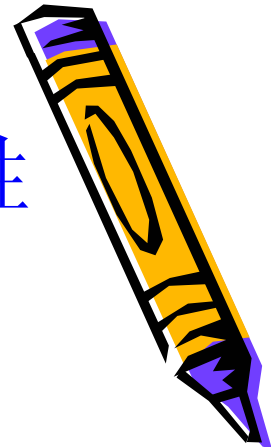


## 2. 非定位体系的最概然分布—粒子等同性的修正

设体系是N个不可区分的分子,则其分配的总微态数为:

$$\Omega(U, V, M) = \frac{1}{N!} \sum_i N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (3.18)$$

即在非定位体系的微观状态数的式(3.14)上除一个N!. 根据式(3.18), 用上述同样的方法, 可以证得非定位体系的 $N_i^*$ , S, A分别为:





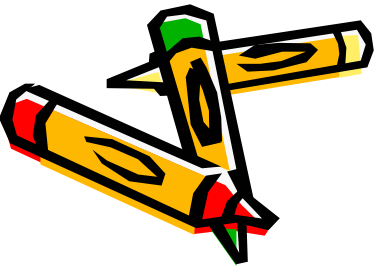
$$N_i^*(\text{非定位}) = N \frac{g_i e^{-\varepsilon_i / kT}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT}} \quad (3.19)$$

$$S_{\text{非定位}} = k \ln \left[ \frac{(\sum g_i e^{-\varepsilon_i / kT})^N}{N!} \right] + U/T \quad (3.20)$$

$$A_{\text{非定位}} = -kT \ln \left[ \frac{(\sum g_i e^{-\varepsilon_i / kT})^N}{N!} \right] \quad (3.21)$$

可见，无论定位或非定位体系，最概然分布的公式是一样的。但在**S**和**A**的表示始终却不尽相同，相差一些常数项，这些常数项可在计算  $\Delta$

值时互相消去。





## 4. 玻兹曼公式的其他形式



在不同的场合,玻兹曼公式常被转化为不同的形式,例如:

1. 将两个能级上的粒子数进行比较,据式(3.19)可得:

$$\frac{N_i^*}{N_j^*} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{g_j e^{-\varepsilon_j/kT}}$$

不考虑简并度

$$\frac{N_i^*}{N_j^*} = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{e^{-\varepsilon_j/kT}} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{kT}\right) \quad (3.22)$$





2. 假定最低能级为  $\varepsilon_0$  在该能级上的粒子数为  $N_0$ , 则式

(3. 21) 写作:

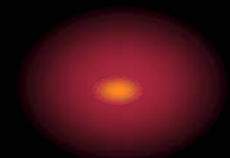
$$N_i = N_0 e^{-\Delta \varepsilon_i / kT} \quad (3. 23)$$

式中  $\Delta \varepsilon_i = \varepsilon_i - \varepsilon_0$  代表某一给定能级  $\varepsilon_i$  和最低能级的差别. 讨论粒子在重力场中的分布:

$$P = P_0 e^{-mgh/kT} \quad (3. 24)$$

式中  $P$  是高度为  $h$  处的大气压力,  $P_0$  是海平面处 ( $h=0$ ) 的大气压力,  $g$  是重力加速度,  $m$  是粒子的质量, 在使用式 (3. 23) 时需注意在高度  $0 \sim h$  的区间内温度假定保持为  $T$  不变.





## 第四节 配分函数

- 一.配分函数的定义
- 二.配分函数与热力学函数的关系
- 三.配分函数的分离





## 配分函数的定义

根据Boltzmann最概然分布公式（略去标号）

$$N_i = N \frac{g_i e^{-\varepsilon_i / kT}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT}}$$

令分母的求和项为：

$$\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT} = q \quad (3.39)$$

注： 1.配分函数是无量纲量,指数项 $g_i e^{-\varepsilon_i / kT}$ 通常称为玻兹曼因子.







配分函数是对体系中一个粒子的所有可能状态的玻兹曼因子求和,因此又称为状态和.

3.对于独立粒子体系,任何粒子不受其他粒子影响,所以 $q$ 这个量是属于一个粒子的,与其余粒子无关.

从式(3.39)得:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{q} \quad (3.40)$$

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{g_j e^{-\varepsilon_j/kT}} \quad (3.41)$$

注:从式(3.41)可见, $q$ 中任意两项之比等于在该能级上最概然分布的粒子数之比.





## 一. 配分函数与热力学函数的关系

### 1. 非定位体系(设体系中有N个粒子)

#### (1) Helmholtz自由能F

$$A_{(\text{非定位})} = -kT \ln \left[ \frac{(\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT})^N}{N!} \right]$$
$$= -kT \ln \left[ \frac{q^N}{N!} \right] \quad (3.42)$$

#### (2) 熵 S

$$\because dA = -SdT - pdV \quad \therefore \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = -S$$





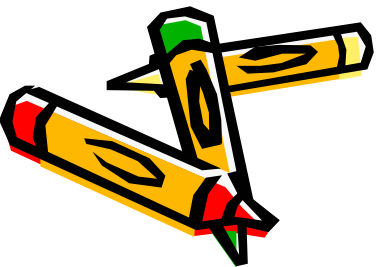
$$S(\text{非定位}) = k \ln \left[ \frac{q^N}{N!} \right] + NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (3.43)$$

根据式(3.20)得:

$$S(\text{非定位}) = k \ln \left[ \frac{q^N}{N!} \right] + U/T \quad (3.44)$$

(3) 内能  $U$

$$\begin{aligned} U &= A + TS \\ &= -kT \ln \left[ \frac{q^N}{N!} \right] + kT \ln \left[ \frac{q^N}{N!} \right] + NkT^2 \left[ \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right]_{V,N} \\ &= NkT^2 \left[ \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right]_{V,N} \end{aligned} \quad (3.45)$$





#### (4) Gibbs自由能 $G$

$$dA = -SdT - PdV$$

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

根据定义,  $G=A+PV$ , 所以

$$G = -kT \ln\left[\frac{q^N}{N!}\right] + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N} \quad (3.46)$$

#### (5) 焓 $H$

$$H = U + pV$$

$$= NkT^2 \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right]_{V,N} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N} \quad (3.47)$$





(6) 定容热容  $C_V$

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ = \frac{\partial}{\partial T} \left[ NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \right]_V \quad (3.48)$$

根据以上各个表达式，只要知道配分函数，就能求出热力学函数值。

## 2. 定位体系

根据非定位体系求配分函数与热力学函数关系相同的方法，得：





$$A(\text{定位}) = -NkT \ln q \quad (3.49)$$

$$S(\text{定位}) = Nk \ln q + NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V, N}$$

$$\text{或 } S(\text{定位}) = Nk \ln q + \frac{U}{T} \quad (3.50)$$

$$U(\text{定位}) = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (3.51)$$

$$\begin{aligned} G(\text{定位}) &= A + PV = F - V \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, N} \\ &= -kT \ln q^N + NkTV \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T, N} \end{aligned} \quad (3.52)$$





$$\begin{aligned} H(\text{定位}) &= G + TS = U + pV \\ &= NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} + NkTV \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} \end{aligned} \quad (3.53)$$

$$C_V(\text{定位}) = \frac{\partial}{\partial T} \left[ NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \right]_V \quad (3.54)$$

说明:由上面的公式可见无论定位体系或非定位体系, $U, H, C_V$ 的表达式是一样的,只是在热力学函数 $F, S, G$ 上相差一些常数项.而这些常数项在求 $\Delta$ 时可以相互消去.





## 配分函数的分离



一个分子的能量可以认为是由分子的整体运动能量即平动能，以及分子内部运动的能量之和。

分子内部的能量包括转动能( $\epsilon_r$ )、振动能( $\epsilon_v$ )、电子的能量( $\epsilon_e$ )和核运动能量( $\epsilon_n$ )，各能量可看作独立无关。

这几个能级的大小次序：

$$\epsilon_t < \epsilon_r < \epsilon_v < \epsilon_e < \epsilon_n$$







平动能的数量级约为 $4.2 \times 10^{-21}$ ,  $\varepsilon_r$ 为(42-420)J/mol,  $\varepsilon_v$ 为(4.2-42)kJ/mol,  $\varepsilon_e$ ,  $\varepsilon_n$ 则更高.

分子的总能量等于各种能量之和, 即:

$$\begin{aligned}\varepsilon_i &= \varepsilon_{i,t} + \varepsilon_i(\text{内}) \\ &= \varepsilon_{i,t} + \varepsilon_{i,r} + \varepsilon_{i,v} + \varepsilon_{i,e} + \varepsilon_{i,n}\end{aligned}$$

各不同的能量有相应的简并度, 当总能量为  $\varepsilon_i$  时, 总简并度等于各种能量简并度的乘积, 即:

$$g_i = g_{i,t} \cdot g_{i,r} \cdot g_{i,v} \cdot g_{i,e} \cdot g_{i,n} \quad (3.55)$$





根据配分函数的定义得：



$$\begin{aligned} q &= \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \\ &= \sum_i g_{i,t} g_{i,r} g_{i,v} g_{i,e} g_{i,n} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,t} + \varepsilon_{i,r} + \varepsilon_{i,v} + \varepsilon_{i,e} + \varepsilon_{i,n}}{kT}\right) \\ &= \left[\sum_i g_{i,t} \exp\left(\frac{-\varepsilon_{i,t}}{kT}\right)\right] \cdot \left[\sum_i g_{i,r} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,r}}{kT}\right)\right] \cdot \\ &\quad \left[\sum_i g_{i,v} \exp\left(\frac{-\varepsilon_{i,v}}{kT}\right)\right] \cdot \left[\sum_i g_{i,e} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,e}}{kT}\right)\right] \cdot \\ &\quad \left[\sum_i g_{i,n} \exp\left(\frac{-\varepsilon_{i,n}}{kT}\right)\right] \quad (3.56) \end{aligned}$$





$$= q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n$$

$$= q_t * q_{(内)} \quad (3.57)$$

注： $q_t, q_r, q_v, q_e, q_n$  分别称为平动配分函数,转动配分函数,振动配分函数,电子配分函数,核配分函数. $q_{内}$ 可称为内配分函数

$q_{内} = \sum g_{内} \exp(-\varepsilon_i/kT)$  式中  $\varepsilon_i$  是内部能量的总和.





举例:

对于定位体系,已知:

$$\begin{aligned} A(\text{定位}) &= -NkT \ln q \\ &= -NkT \ln q_t - NkT \ln q_r - NkT \ln q_v - NkT \ln q_e \\ &\quad - NkT \ln q_n \\ &= A_t + A_r + A_v + A_e + A_n \end{aligned} \quad (3.58)$$

对于非定位体系:

$$\begin{aligned} A(\text{非定位}) &= -kT \ln q^N / N! \\ &= -kT \ln q_t^N / N! - NkT \ln q_r - NkT \ln q_v - NkT \ln q_e \\ &\quad - NkT \ln q_n \end{aligned}$$

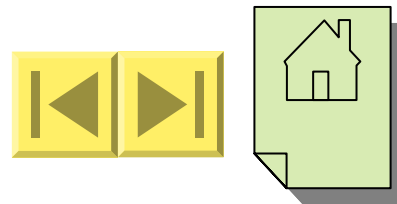




$$= A_t' + A_r + A_v + A_e + A_n \quad (3.59)$$



说明:在亥姆霍兹自由能的表示式中,定位体系只在第一项相差了 $kT \ln N!$ 项,第一项算作平动能的贡献.





# 第五节 各配分函数的求法

## 及其对热力学函数的贡献



一. 原子核配分函数

二. 电子配分函数

三. 平动配分函数

四. 单原子理想气体的热力学函数

五. 转动配分函数

六. 振动配分函数





## 一. 原子核配分函数

$$q_n = g_{n,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{n,0}}{kT}\right) + g_{n,1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{n,1}}{kT}\right) + \dots$$

$$= g_{n,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{n,0}}{kT}\right) \left[1 + \frac{g_{n,1}}{g_{n,0}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{n,1} - \varepsilon_{n,0}}{kT}\right) + \dots\right]$$

式中  $\varepsilon_{n,0}, \varepsilon_{n,1}$  分别代表原子核在基态和第一激发态的能量,  $g_{n,0}, g_{n,1}$  分别代表相应能级的简并度。





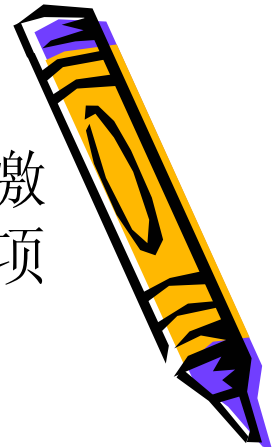
由于化学反应中，核总是处于基态，另外基态与第一激发态之间的能级间隔很大，所以一般把方括号中第二项及以后的所有项都忽略不计，则：

$$q_n = g_{n,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{n,0}}{kT}\right) \quad (3.60)$$

如将核基态能级能量选为零，则上式可简化为：

$$q_n = g_{n,0} = 2s_n + 1 \quad (3.61)$$

即原子核的配分函数等于基态的简并度，它来源于核的自旋作用。式中  $s_n$  是核的自旋量子数。



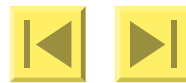
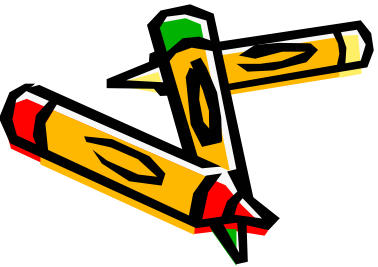




对于多原子分子,核的总配分函数等于各原子的核配分函数的乘积.

$$q_n = (2S_n + 1) (2S_n' + 1) (2S_n'' + 1) \cdots \cdots \\ = \prod_i (2S_n + 1)_i$$

注:1.由于核自旋配分函数与温度,体积无关,所以根据前已证明的式(3.45)(3.47)(3.48)(均为非定位体系), $q_n$ 对内能,焓和热容没有贡献.但在熵,亥姆霍兹自由能,吉布斯自由



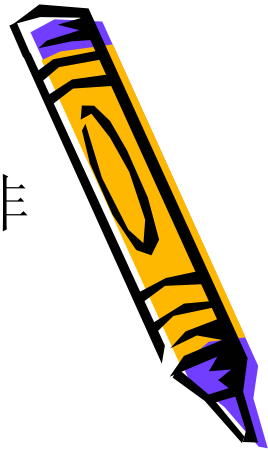


能的表示式中[参阅式(3.42)(3.43)(3.44)(3.46)均为非定位体系],则 $q_n$ 相应的有所贡献.

即: 
$$U_n = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q_n}{\partial T} \right)_{V,N} = 0$$

$$C_{V,n} = \left( \frac{\partial U_n}{\partial T} \right)_V = 0$$

$$H_n = NkTV \left( \frac{\partial \ln q_n}{\partial V} \right)_{T,N} + NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q_n}{\partial T} \right)_{V,N} = 0$$



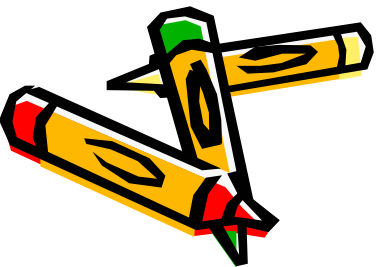


2.从化学反应的角度来看,在总的配分函数中,往往可以忽略 $q_n$ ,这是因为在化学反应前后, $q_n$ 的数值保持不变.但是在计算规定熵时还是要考虑它的贡献部分.

3.对于定位体系,其情况与非定位体系相同.

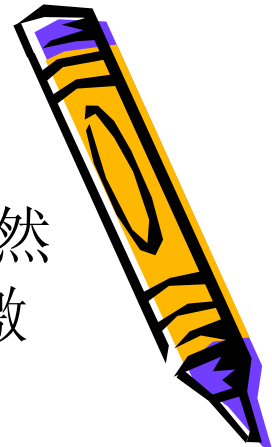
## 二.电子配分函数

$$\begin{aligned} q_e &= g_{e,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{e,0}}{kT}\right) + g_{e,1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{e,1}}{kT}\right) + \dots \\ &= g_{e,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{e,0}}{kT}\right) \left[1 + \frac{g_{e,1}}{g_{e,0}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{e,1} - \varepsilon_{e,0}}{kT}\right) + \dots\right] \end{aligned}$$



[返回第五节](#)





电子能级间隔也很大,  $\varepsilon_{e,1} - \varepsilon_{e,0} = 400 \text{ kJ/mol}$   
除F, Cl少数元素外, 方括号中第二项也可略去。虽然  
温度很高时, 电子也可能被激发, 但往往电子尚未激  
发, 分子就分解了。所以通常电子总是处于基态,  
则:

$$q_e = g_{e,0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{e,0}}{kT}\right)$$

若将基态能量视为零, 则:

$$q_e = g_{e,0} = 2j + 1$$

电子绕核运动的总动量也是量子化的, 动量矩沿某一选定  
的轴上的分量可以取  $-j$  到  $+j$  即  $(2j+1)$  个不同的取向,  
所以基态简并度为  $(2j+1)$ .





式中 $j$ 为量子数,根据上面的公式,电子配分函数对热力学函数的贡献为:

$$U^e = H^e = C_v^e = 0 \quad (3.62)$$


$$A^e = -NkT \ln q^e \quad (3.63)$$

$$G^e = -NkT \ln q^e \quad (3.64)$$

$$S^e = Nk \ln q^e \quad (3.65)$$

注:也应注意到,在有些原子中,电子的基态与第一激发态之间的间隔并不是太大,则在 $q^e$ 表示式中的第二项就不能忽略. 相应的它对各种热力学函数的贡献部分就不能忽略.





某些自由原子和稳定离子的  $j = 0$  ,  $g_{e,0} = 1$  , 是非简并的。如有一个未配对电子, 可能有两种不同的自旋, 如 Na, 它的  $j = \frac{1}{2}$  ,  $g_{e,0} = 2$  。

### 三. 平动配分函数

1. 设质量为  $m$  的粒子在体积为  $a*b*c$  的立方体内运动, 根据波动方程解得平动能表示式为:

$$\varepsilon_{i,t} = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (3.66)$$

式中  $h$  是普朗克常数,  $n_x$  ,  $n_y$  ,  $n_z$  分别是  $x$  ,  $y$  ,  $z$  轴上的平动量子数, 其数值为  $1, 2, \dots, \infty$  的正整数。



[返回第五节](#)





$$q_t = \sum_i g_{i,t} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,t}}{kT}\right) \quad (3.67)$$

将  $\varepsilon_{i,t}$  代入:

$$\begin{aligned} q_t &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)\right] \\ &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_x^2}{a^2}\right) \cdot \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_y^2}{b^2}\right) \cdot \\ &\quad \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_z^2}{c^2}\right) \\ &= q_{t,x} \cdot q_{t,y} \cdot q_{t,z} \quad (3.68) \end{aligned}$$



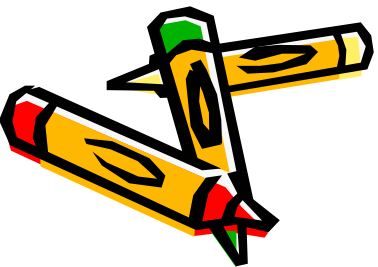


因为对所有量子数从 $1 \sim \infty$ 求和，包括了所有状态，所以公式中不出现 $g_i^t$ 项。在三个轴上的平动配分函数是类似的，只解其中一个 $q_{t,x}$ ，其余类推。

$$q_{t,x} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2}{8mkT} \cdot \frac{n_x^2}{a^2}\right)$$
$$= \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp(-\alpha^2 n_x^2) \quad \left(\text{设 } \frac{h^2}{8mkT a^2} = \alpha^2\right)$$

因为 $\alpha^2$ 是一个很小的数值，所以求和号用积分号代替，得：

$$q_{t,x} = \int_0^{\infty} \exp(-\alpha^2 n_x^2) dn_x$$







引用积分公式： $\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}$  则上式

得：

$$q_{t,x} = \frac{1}{2\alpha} (\pi)^{1/2} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} \cdot a$$

$q_{t,y}$  和  $q_{t,z}$  有相同的表示式，只是把  $a$  换成  $b$  或  $c$ ，所以：

$$\begin{aligned} q_t &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot a \cdot b \cdot c \\ &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot V \end{aligned} \quad (3.69)$$





由于平动能的能级间隔很小，所以平动配分函数对熵等热力学函数贡献很大

### (1) 平动Helmholtz自由能

$$A^t = -kT \ln \frac{(q_t)^N}{N!}$$
$$= -NkT \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V + NkT \ln N - NkT \quad (3.70)$$

### (2) 平动熵





$$\begin{aligned} S_t &= -(\partial A^t / \partial T)_{V,N} \\ &= Nk \left[ \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V - \ln N + \frac{5}{2} \right] \\ &= Nk \left[ \ln \frac{q_t}{N} + \frac{5}{2} \right] \end{aligned} \quad (3.71)$$

这称为沙克尔—特鲁德(Sackur-Tetrode)公式, 可用来计算理想气体的平动熵. 对于一摩尔理想气体而言, 沙克尔—特鲁德公式又可以写作:

$$S_{t,m} = R \ln \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Lh^3} V_m \right] + \frac{5}{2} R$$





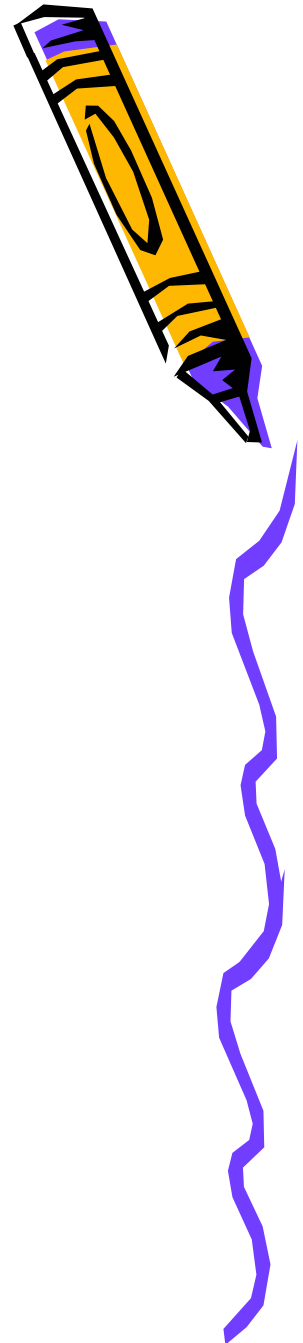
### (3) 内能

由  $U = F + TS$  得

$$\begin{aligned} U_t &= NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_{V,N} \\ &= \frac{3}{2} NkT \end{aligned} \quad (3.72)$$

### (4) 平动等容热容

$$C_{V,t} = \left( \frac{\partial U_t}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk \quad (3.73)$$





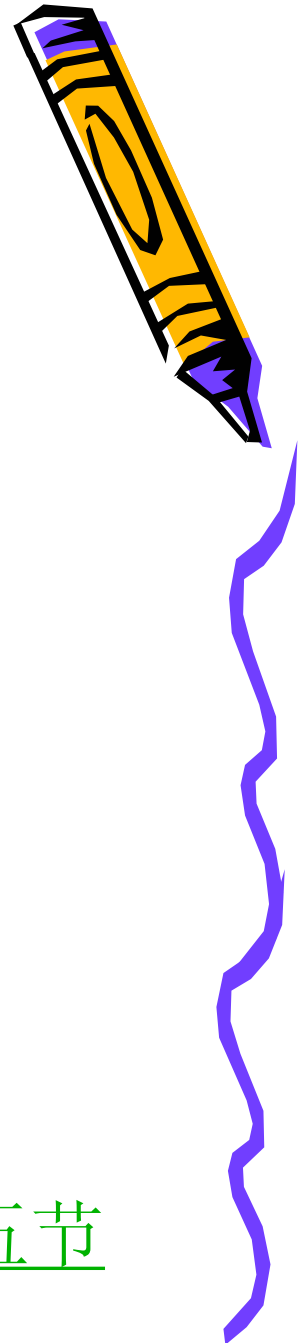
## (5) 平动焓和平动Gibbs自由能

$$H_t = U_t + pV$$

$$G_t = A_t + pV$$

$$P = -(\partial A / \partial V)_{T, N}$$

代入相应的 $U_t, F_t$ 表示式即得。



[返回第五节](#)



# 四. 单原子理想气体的热力学函数



单原子理想气体的分子内部运动没有振动和转动，因而只用核，电子，平动配分函数来求出其热力学函数。

## 1. 亥姆霍兹自由能(A):

根据式(3.21),对非定位体系

$$A = -kT \ln q^N / N!$$

$$\begin{aligned} &= (N \varepsilon_0^n + N \varepsilon_0^e) - NkT \ln g_0^n g_0^e - NkT \ln (2\pi mkT)^{3/2} / h^3 \\ &\quad - NkTV + NkT \ln N - NkT \end{aligned} \quad (3.74)$$





式中第一项是核和电子处于基态的能量.第二项是与简并度有关的项.在讨论热力学变量时,这些量是常量,都可以消去.

2.熵:

$$\begin{aligned} S &= -(\partial A / \partial T)_{V, N} \\ &= Nk [\ln g_0^n g_0^e + \ln (2\pi mk / h^2)^{3/2} + \ln V - \ln N \\ &\quad + (3/2) \ln T + 5/2] \end{aligned} \quad (3.75)$$

该公式也称为沙克尔—特鲁德公式, 可用来计算单原子理想气体的熵.





内能

$$U = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V, N} = \left( \frac{3}{2} \right) NkT \quad (3.76)$$

4. 热容  $C_V$

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} = \left( \frac{3}{2} \right) Nk \quad (3.77)$$

5. 化学式:

$$\begin{aligned} \mu &= \left( \frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T, V} \\ &= \left( \varepsilon_0^n + \varepsilon_0^e \right) - kT \ln g_0^n g_0^e - kT \ln (2\pi kT)^{3/2} / h^3 \\ &\quad - kT \ln kT + kT \ln p \end{aligned}$$

(对于理想气体  $V = NkT/p$ ) (3.78)







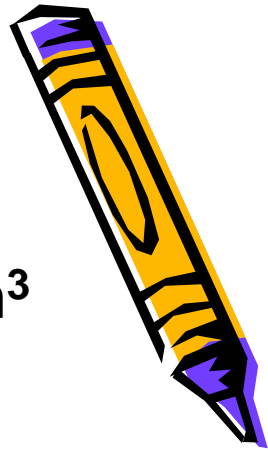
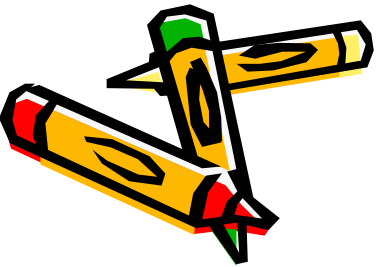
对于一摩尔气体而言,粒子数 $N=L$ ,所以上式可以写为:

$$\begin{aligned} \mu = L ( \varepsilon_0^n + \varepsilon_0^e ) - RT \ln g_0^n g_0^e - RT \ln (2\pi kT)^{3/2} / h^3 \\ - RT \ln kT + RT \ln p \end{aligned} \quad (3.79)$$

若气体的压力为标准压力为 $p^\theta$ , 则标准状态的化学式

$\mu^\theta$  可写为:

$$\begin{aligned} \mu^\theta = L ( \varepsilon_0^n + \varepsilon_0^e ) - RT \ln g_0^n g_0^e - RT \ln (2\pi kT)^{3/2} / h^3 \\ - RT \ln kT + RT \ln p^\theta \end{aligned} \quad (3.80)$$





对一定的体系来说,上式的右方都仅只是温度的函数,所以标准态的化学势写作  $\mu^\theta(T)$ ,将式(3.78)和(3.79)相减,则得:

$$\mu = \mu^\theta(T) + RT \ln p/p^\theta \quad (3.81)$$

6.状态方程式:

$$p = -(\partial A/\partial V)_{T,N} = NkT/V \quad (3.82)$$

上式对任意理想气体分子都可以使用.



◀ ▶ [返回第五节](#)



## 转动配分函数



单原子分子的转动配分函数等于零，异核双原子分子、同核双原子分子和线性多原子分子的 $q_r$ 有类似的形式，而非线性多原子分子的 $q_r$ 表示式较为复杂。

(1) 异核双原子分子的 $q_r$ ，设其为刚性转子绕质心转动，能级公式为：

$$\varepsilon_r = J(J + 1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

式中 $J$ 是转动能级量子数， $I$ 是转动惯量，设双原子质量分别为 $m_1, m_2$ ， $r$ 为核间距，则：





$$I = \left( \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) r^2$$

转动角动量在空间取向也是量子化的，所以能级简并度为：

$$g_{i,r} = 2J + 1$$

$$q_r = \sum_i g_{i,r} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,r}}{kT}\right)$$

$$= \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) \exp\left(-\frac{J(J + 1)h^2}{8\pi^2 IkT}\right) \quad (3.83)$$





$$\text{令: } \theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$$

称为转动特征温度，因等式右边项具有温度的量纲。将  $\theta_r$  代入  $q_r$  表达式，得：

$$q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{J(J+1)\theta_r}{T}\right) \quad (3.84)$$

从转动惯量  $I$  求得  $\theta_r$ 。除  $\text{H}_2$  外，大多数分子的  $\theta_r$  很小， $\theta_r/T \ll 1$ ，因此用积分号代替求和号，并令  $x=J(J+1)$ ， $dx=(2J+1)dJ$ ，代入后得：





$$\begin{aligned} q_r &= \int_0^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{J(J+1)Q_r}{T}\right) dJ \\ &= \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{xQ_r}{T}\right) dx \\ &= \frac{T}{Q_r} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \end{aligned} \quad (3.85)$$

(2) 同核双原子和线性多原子分子的 $q_r$  ( $\sigma$  是对称数, 旋转 $360^\circ$  微观态重复的次数)

$$q_r = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \quad (3.86)$$





(3) 非线性多原子分子的 $q_r$

$$q_r = \frac{8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2}}{\sigma h^3} (I_x \cdot I_y \cdot I_z)^{1/2} \quad (3.87)$$

$I_x$ ,  $I_y$  和  $I_z$  分别为三个轴上的转动惯量。

## 六. 振动配分函数

### 1. 双原子分子

设分子作只有一种频率 $\nu$ 的简谐振动，振动是非简并的， $g_{i,\nu}=1$ ，其振动能为：



 [返回第五节](#)

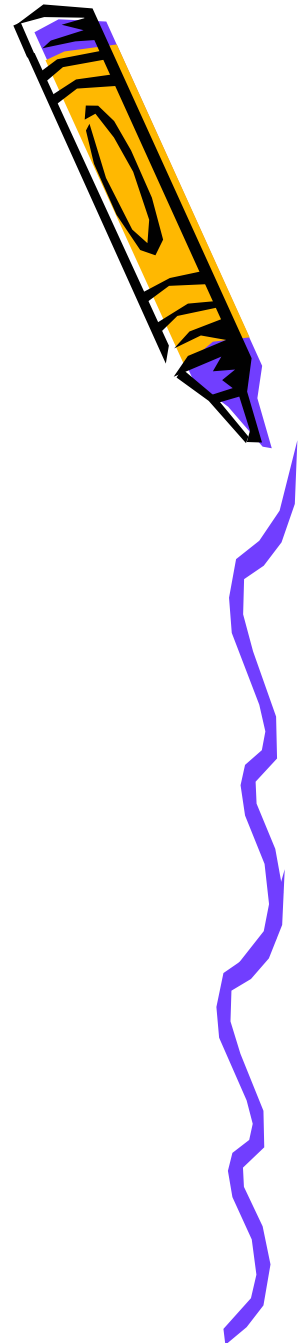


$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

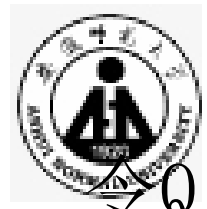
式中 $v$ 为振动量子数，当 $v=0$ 时， $\varepsilon_{v,0}$ 称为零点振动能

$$\varepsilon_{v,0} = \frac{1}{2}h\nu$$

$$\begin{aligned} q_v &= \sum_i g_{i,v} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i,v}}{kT}\right) \\ &= \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{\left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu}{kT}\right] \end{aligned} \quad (3.87)$$







令  $Q_v = hv/k$ ,  $Q_v$  称为 **振动特征温度**, 也具有温度量纲,

则:

$$\begin{aligned} q_v &= \exp\left(-\frac{Q_v}{2T}\right) + \exp\left(-\frac{3Q_v}{2T}\right) + \exp\left(-\frac{5Q_v}{2T}\right) + \dots \\ &= \exp\left(-\frac{Q_v}{2T}\right) \cdot \left[1 + \exp\left(-\frac{Q_v}{T}\right) + \exp\left(-\frac{2Q_v}{T}\right) + \dots\right] \end{aligned} \quad (3.88)$$

振动特征温度是物质的重要性质之一,  $Q_v$  越高, 处于激发态的百分数越小,  $q_v$  表示式中第二项及其以后项可略去不计。





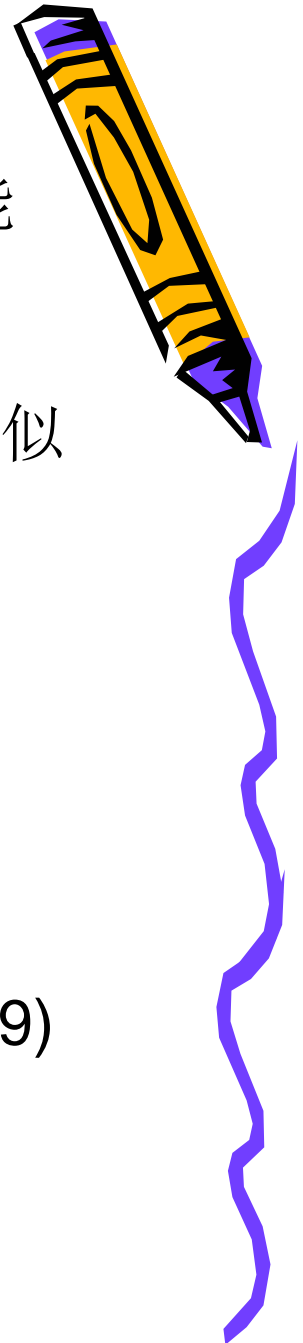
也有的分子 $Q_v$ 较低，如碘的 $Q_v=310k$ ，则 $v=1$ 的项就不能忽略。

在低温时， $Q_v/T \gg 1$ ，则 $\exp(-Q_v/T) \ll 1$ ，引用数学近似公式：

$$x \ll 1 \text{ 时, } 1 + x + x^2 + \dots \approx \frac{1}{1 - x}$$

则 $q_v$ 的表示式为

$$q_v = \exp\left(-\frac{\Theta_v}{2T}\right) \times \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_v}{T}\right)} \quad (3.89)$$





将零点振动能视为零, 即  $\varepsilon_{v,0} = (1/2)h\nu = 0$ , 则:

$$q'_v = \frac{1}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})} \quad (3.90)$$

## 2. 多原子分子

多原子分子振动自由度为:  $f_v = 3n - f_t - f_r$

$f_t$  为平动自由度,  $f_r$  为转动自由度,  $n$  为原子总数。





因此，线性多原子分子的 $q_v$ 为：

$$q_v(\text{线性}) = \prod_{i=1}^{3n-5} \frac{\exp(-\frac{h\nu}{2kT})}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})} \quad (3.91)$$

非线性多原子分子的  $q_v$  只要将(3n-5) 变为(3n-6)即可。

### 3.转动和振动配分函数对热力学函数的贡献

分子的转动和振动常常是相互影响的，作为一个转子有非刚性的问题，作为一个振子，又有非谐性的问题。





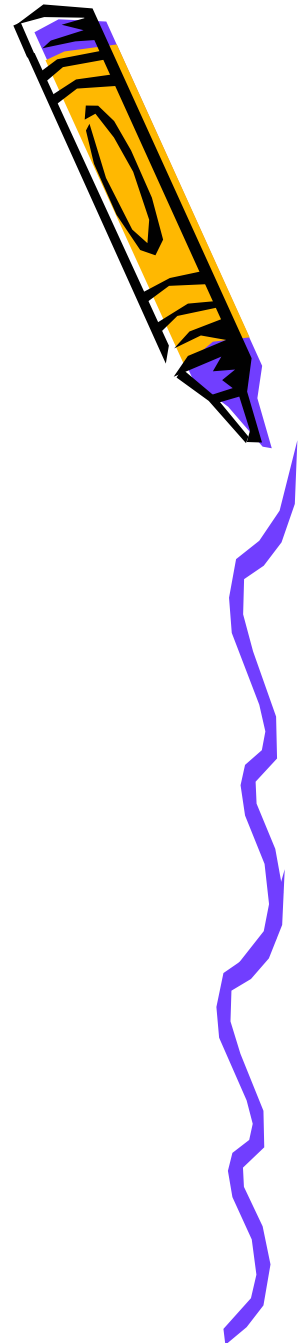
我们只考虑最简单的理想双原子分子，分子内部能量  $\varepsilon_I$  严格遵守下式：

$$\varepsilon_I = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)h\nu + j(j+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

式中第一项只与振动量子数  $\nu$  有关，第二项只与转动量子数  $j$  有关，分子内部能量可以看成是振动和转动两个独立项的加和，则热力学函数也可看成是他们单独贡献的加和。

对于定位和非定位体系，只有平动贡献有一点差异，而内部的转动和振动的贡献是相同的。





(1) Helmholtz 自由能  $A_r, A_v$

$$A_r = -NkT \ln q_r \quad (3.92)$$

$$A_v = -NkT \ln q_v \quad (3.93)$$

(2) 转动熵和振动熵

$$S_r = -(\partial A_r / \partial T)_{v, N} \quad (3.94)$$

$$S_v = -(\partial A_v / \partial T)_{v, N} \quad (3.95)$$





(3) 内能  $U_r, U_v$

$$U_r = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (3.96)$$

$$U_v = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (3.97)$$

(4) 定容热容  $C_{V,r}, C_{V,v}$  因为  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

$$C_{V,r} = \left( \frac{\partial U_r}{\partial T} \right)_V$$

$$C_{V,v} = \left( \frac{\partial U_v}{\partial T} \right)_V$$





如某双原子分子的转动、振动配分函数可用下式表示时：

$$q_r = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \quad q_v = \frac{k T}{h \nu}$$

则

$$\begin{aligned} C_{V,r} &= \frac{\partial}{\partial T} [NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_{V,N}]_V \\ &= \frac{\partial}{\partial T} [NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln \frac{8\pi^2 I k T}{h^2})_{V,N}]_V \\ &= \frac{\partial}{\partial T} [NkT^2 \cdot \frac{1}{T}]_V = Nk \quad (3.99) \end{aligned}$$







$$\begin{aligned} C_{V,v} &= \frac{\partial}{\partial T} \left[ NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_{v,N} \right]_v \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left[ NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \ln \frac{kT}{h\nu} \right)_{v,N} \right]_v \\ &= Nk \end{aligned} \quad (3.100)$$

利用热力学函数之间的关系，可求出对  $H$  和  $G$  的贡献。

## 七. 例题

计算氧分子的  $q_e$ ,  $q_r$ ,  $q_t$  和  $S_m^{\$}$





在298.15 K和标准压力下，将1 mol  $O_2(g)$  放在体积为  $V$  的

容器中，已知电子基态的  $g_{n,o}=3$ ，基态能量  $\epsilon_{n,o}=0$ ，忽略电子

激发态项的贡献。 $O_2$ 的核间距  $r=1.207 \times 10^{-10} m$ 。忽略  $q_n$  和  $q_v$

的贡献。计算氧分子的  $q_e$ ， $q_r$ ， $q_t$  和  $S_m^{\$}$





解： $O_2$ 的全配分函数只有 $q_e$ 、 $q_r$ 和 $q_t$ 三项，  
分别计算如下，可以看出它们贡献的大小。

$$(1) \quad q_e = g_{e,0} = 3$$

$$(2) \quad q_r = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}$$

$$\begin{aligned} I &= \mu r^2 = \frac{m(O)}{2} r^2 \\ &= \left( \frac{16 \times 10^{-3} \text{ kg}}{2 \times 6.03 \times 10^{23}} \right) (1.207 \times 10^{-10} \text{ m})^2 \\ &= 1.935 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \end{aligned}$$





将 $k$ 、 $h$ 等常数代入， $O_2$ 的对称数 $\sigma = 2$ ，得：

$$q_r = \frac{8\pi^2 I k T}{2h^2} = 71.6$$

$$(3) \quad q_t = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} V$$

$$m(O_2) = \frac{32 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.023 \times 10^{23} \text{ mol}} = 5.313 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\begin{aligned} V_m(O_2) &= \frac{298.15 \text{ K}}{273.15 \text{ K}} \times (0.0224 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 0.02445 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$





代入上式，得  $q_t = 4.29 \times 10^{30}$ 。从以上所得  $q_e$ ，  
 $q_r$  和  $q_t$  的值，可见  $q_t$  的数值最大。

$$(4) \quad S_m^\$ (\text{O}_2) = S_{m,e} + S_{m,r} + S_{m,t}$$

$$S_{m,e} = Nk \ln g_{e,0} = R \ln 3 = 9.13 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_{m,r} = -\left(\frac{\partial A_{m,r}}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$A_{m,r} = -NkT \ln q_r = -RT \ln \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}$$





$$\begin{aligned} S_{m,r} &= R \ln \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} + R \\ &= R \left( \ln \frac{IT}{\sigma} + \ln \frac{8\pi^2 k}{h^2} + 1 \right) = R \left( \ln \frac{IT}{\sigma} + 105.5 \right) \end{aligned}$$

$$I = 1.935 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2, \quad \sigma = 2,$$

$T = 298.15 \text{ K}$  代入, 得:

$$S_{m,r} = 43.73 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$S_{m,t}$  利用 Sackur-Tetrode 公式计算, 因为  $Nk=R$ , 所以:





$$S_{m,t} = R \left[ \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Lh^3} \cdot V_m \right] + \frac{5}{2} R$$

$$m(\text{O}_2) = 5.313 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$V_m(\text{O}_2) = 0.02445 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$L = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

代入上式，得：

$$S_{m,t} = 152.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$





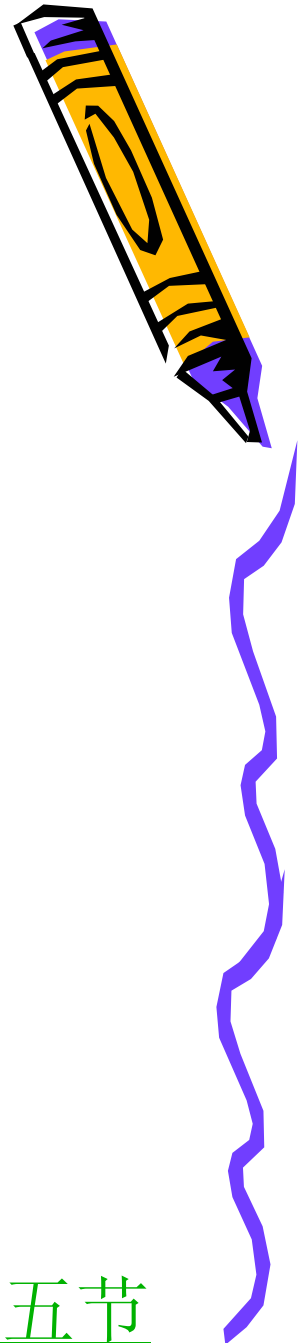
所以

$$\begin{aligned} S_m^\$ (\text{O}_2) &= S_{m,e} + S_{m,r} + S_{m,t} \\ &= (9.13 + 43.73 + 152.0) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 204.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

显然，平动熵的贡献最大。



[返回第五节](#)







## 第七节 分子的全配分函数



$$\begin{aligned} q_{\text{总}} &= \sum g_i \exp(-\varepsilon_i/kT) \\ &= \sum g_i^n g_i^e g_i^t g_i^r g_i^v \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^n + \varepsilon_i^e + \varepsilon_i^t + \varepsilon_i^r + \varepsilon_i^v}{kT}\right) \\ &= \sum g_i^n \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^n}{kT}\right) * \sum g_i^e \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^e}{kT}\right) \\ &\quad * \sum g_i^r \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^r}{kT}\right) * \sum g_i^t \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^t}{kT}\right) \\ &\quad * \sum g_i^v \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^v}{kT}\right) \\ &= q^n q^e q^t q^r q^v \end{aligned} \tag{3.111}$$





1. 对于单原子分子

$$q_{\text{总}} = \left[ \sum g_0^n \exp\left(-\frac{\varepsilon_0^n}{kT}\right) \right] * \left[ \sum g_0^e \exp\left(-\frac{\varepsilon_0^e}{kT}\right) \right] * \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right] \quad (3.112)$$

2. 对于双原子分子

$$q_{\text{总}} = \left[ \sum g_0^n \exp\left(-\frac{\varepsilon_0^n}{kT}\right) \right] * \left[ \sum g_0^e \exp\left(-\frac{\varepsilon_0^e}{kT}\right) \right] * \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right] * \left[ \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \right] * \left[ \frac{\exp\left(-\frac{h\lambda}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\lambda}{kT}\right)} \right] \quad (3.113)$$





### 3. 对于线型多原子分子

$$q_{\text{总}} = \left[ \sum g_0^n \exp\left(-\frac{\varepsilon_0^n}{kT}\right) \right] * \left[ \sum g_0^e \exp\left(-\frac{\varepsilon_0^e}{kT}\right) \right]$$
$$* \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right] * \left[ \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \right]$$
$$* \prod_{i=1}^{3n-5} \frac{\exp\left(-\frac{h \lambda_i}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h \lambda_i}{kT}\right)} \quad (3.114)$$

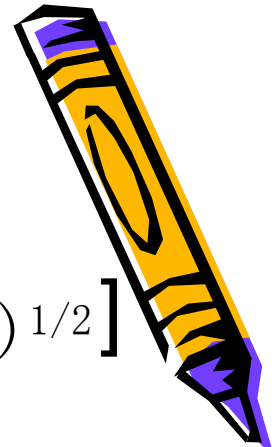


### 4. 对于非线性多原子分子





$$q_{\text{总}} = \left[ \sum g_0^n \exp\left(-\frac{\varepsilon_0^n}{kT}\right) \right] * \left[ \sum g_0^e \exp\left(-\frac{\varepsilon_0^e}{kT}\right) \right]$$
$$* \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right] * \left[ \frac{8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2}}{\sigma h^3} (I_x * I_y * I_z)^{1/2} \right]$$
$$* \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{\exp\left(-\frac{h \lambda_i}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h \lambda_i}{kT}\right)} \quad (3.115)$$



这些公式中包含着一些微观物理量如振动频率,转动惯量,各能级的简并度等这些数据可以从光谱中获得,从而可求出配分函数.然后再通过如下的两个公式与热力学函数挂钩起来.

$$A = -kT \ln q^N \quad (\text{定位体系})$$

$$A = -kT \ln \frac{q^N}{N!} \quad (\text{非定位体系})$$



[返回第七节](#)



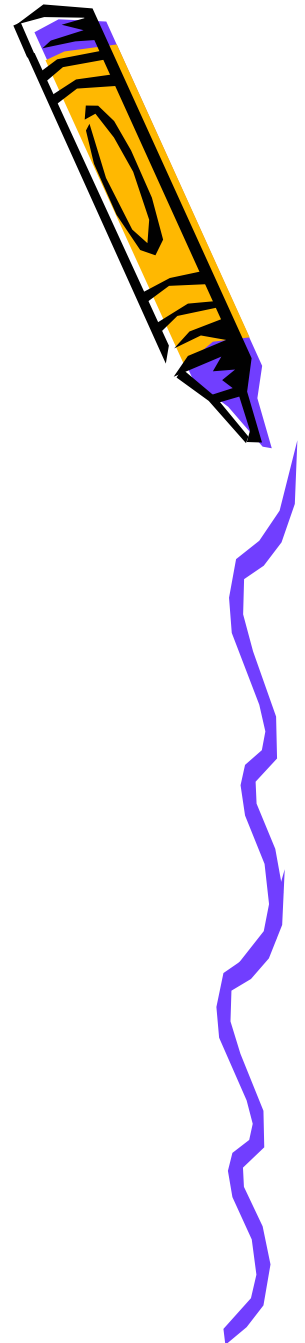
# 第八节 用配分函数计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和平衡常数

- 化学平衡体系的公共能量标度

- 从自由能函数计算平衡常数

- 热焓函数

- 从配分函数求平衡常数

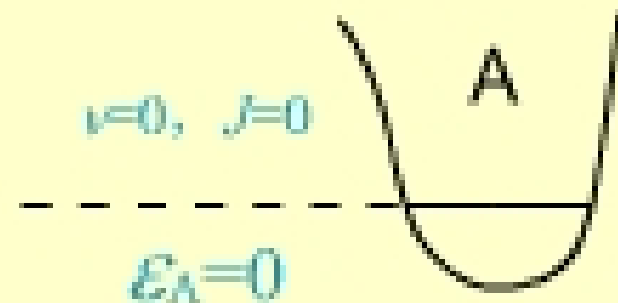




# 化学平衡体系的公共能量标度

## 粒子的能量零点

对于同一物质粒子的能量零点，无论怎样选取，都不会影响其能量变化值的求算。通常粒子的能量零点是这样规定的：



粒子的能量零点

当转动和振动量子数都等于零时 ( $J=0, \nu=0$ ) 的能级定为能量坐标原点，这时粒子的能量等于零。



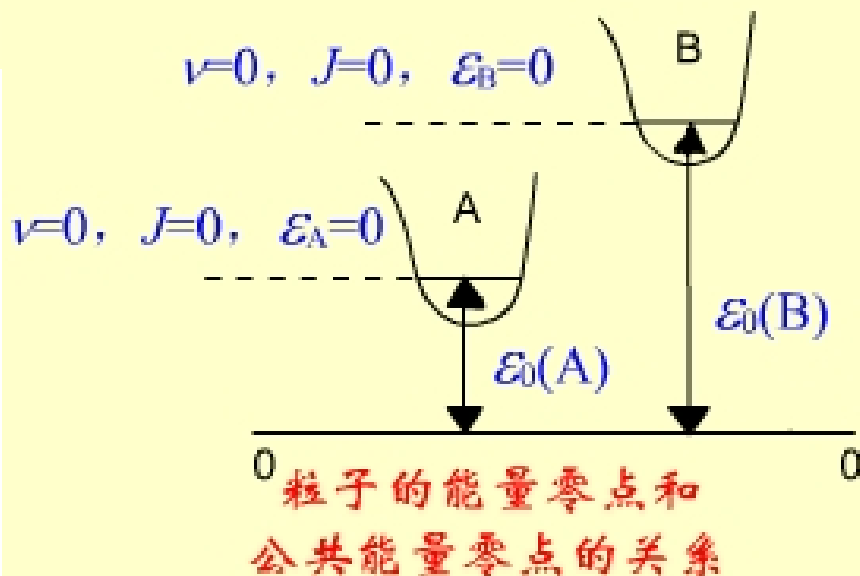


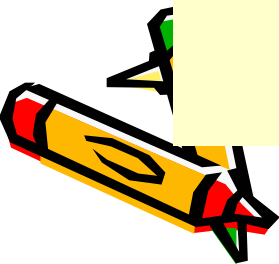
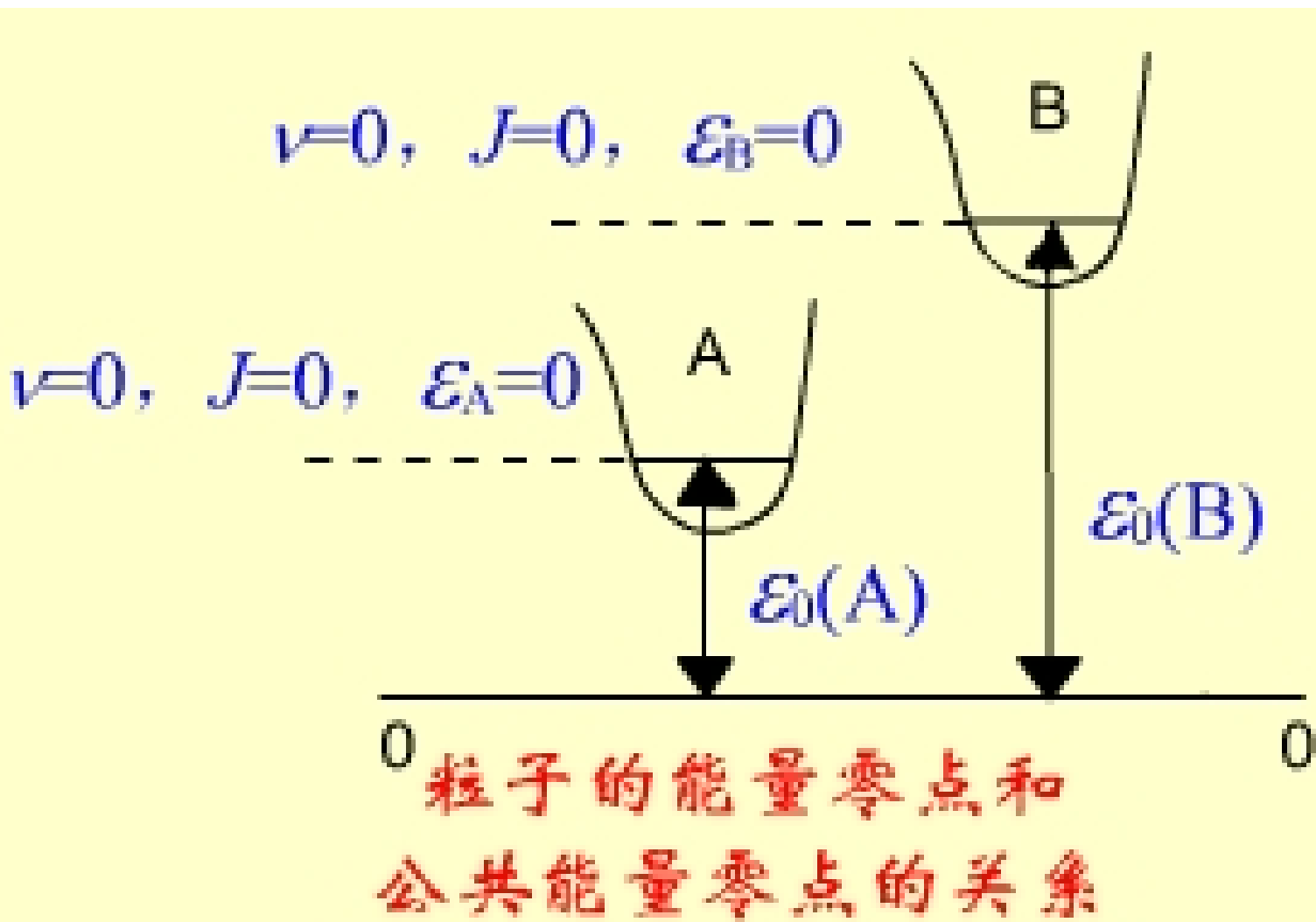
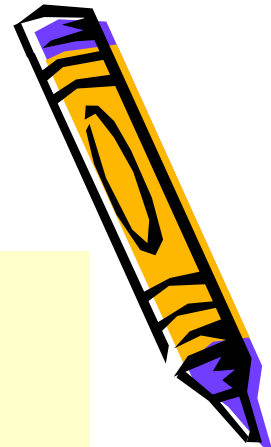
# 化学平衡体系的公共能量标度

## 公共能量标度

化学平衡体系中有多种物质，而各物质的能量零点又各不相同，所以要定义一个公共零点，通常选取  $0\text{ K}$  作为最低能级，从粒子的能量零点到公共零点的能量差为  $\varepsilon_0$ 。

采用公共零点后， $A, G, H, U$  的配分函数表达式中多了  $U_0$  项 ( $U_0 = N\varepsilon_0$ )， $S, C_p$  和  $p$  的表达式不变。









## 自由能函数 (free energy function) 常数

因为  $G = -NkT \ln \frac{q}{N} + U_0$

所以

$$\frac{G(T) - U_0}{T} = -Nk \ln \frac{q}{N}$$

称  $\frac{G(T) - U_0}{T}$  为自由能函数

在0K时  $U_0 = H_0$  , 所以

$$\frac{G(T) - H_0}{T}$$

也是自由能函数

当  $N = 1\text{mol}$ ,  $Nk = R$  , 又设在标准状态下

$$\frac{G_m^\circ(T) - H_m^\circ(0)}{T} = -R \ln \frac{q}{L}$$

自由能函数可以从配分函数求得。各种物质在不同温度时的自由能函数值有表可查。





# 从自由能函数计算平衡常数

## 求平衡常数

设任意反应



$$\Delta_r G_m^\$(T) = -RT \ln K^\$$$

$$\begin{aligned} -R \ln K^\$ &= \frac{\Delta_r G_m^\$(T)}{T} \\ &= \frac{\Delta_r G_m^\$(T)}{T} - \frac{\Delta_r U_m^\$(0)}{T} + \frac{\Delta_r U_m^\$(0)}{T} \\ &= \sum_B \nu_B \left\{ \frac{G_m^\$(T) - U_m^\$(0)}{T} \right\} + \frac{\Delta_r U_m^\$(0)}{T} \end{aligned}$$

等式右边第一项是反应前后各物质自由能函数的差值，第二项的分子是0K时该反应热力学能的变化

值。





## 求算 $\Delta_r U_m^\$(0)$ 值的方法

1. 已知  $K^\$$  值和各物质的自由能函数值，倒算  $\Delta_r U_m^\$(0)$  值。

$$\begin{aligned} -R \ln K^\$ &= \frac{\Delta_r G_m^\$(T)}{T} \\ &= \sum_B \nu_B \left\{ \frac{G_m^\$(T) - U_m^\$(0)}{T} \right\} + \frac{\Delta_r U_m^\$(0)}{T} \end{aligned}$$





## 2. 从吉布斯自由能的定义式求

$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G_m^\$(T) = \Delta_r H_m^\$(T) - T\Delta_r S_m^\$(T)$$

同时加一个、减一个  $\Delta U_m^\$(0)$ ，移项整理得：

$$\begin{aligned} & -T\left\{\Delta\left[\frac{G_m^\$(T) - U_m^\$(0)}{T}\right] + \Delta_r S_m^\$(T)\right\} + \Delta_r H_m^\$(T) \\ & = \Delta_r U_m^\$(0) \end{aligned}$$





### 3. 根据热化学中的基尔霍夫公式求

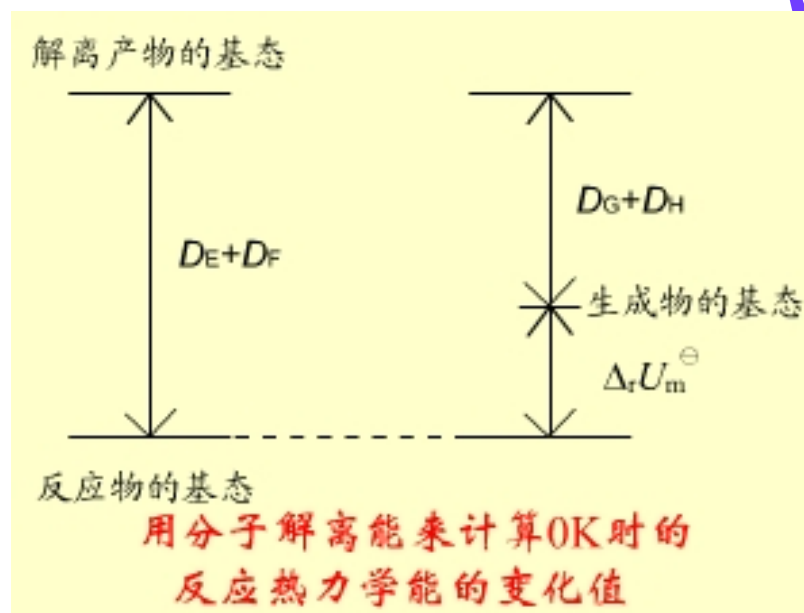
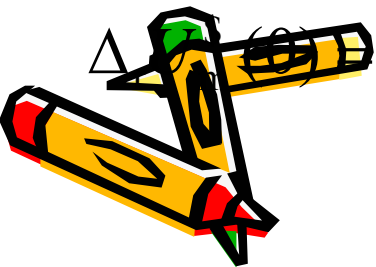
$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(0) + \int_0^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta_r U_m^\ominus(0) = \Delta_r H_m^\ominus(0) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - \int_0^T \Delta C_p dT$$

### 4. 由分子解离能 $D$ 来计算

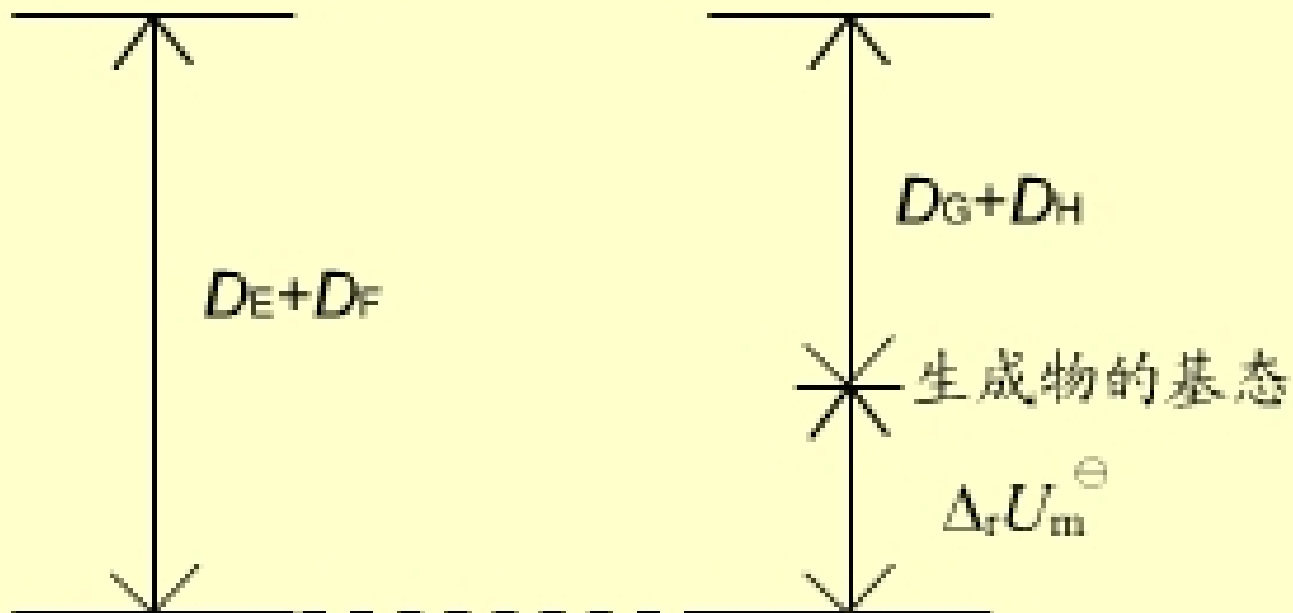
设反应为： $E + F = G + H$

$$\Delta_r U_m^\ominus(0) = (D_E + D_F) - (D_G + D_H)$$



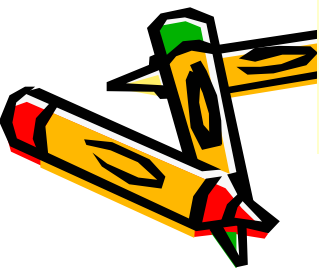


解离产物的基态



反应物的基态

用分子解离能来计算0K时的  
反应热力学能的变化值





## 5. 由热焓函数求

$$\Delta_r H_m^\$(T) = \left[ \Delta \left\{ \frac{H_m^\$(T) - U_m^\$(0)}{T} \right\} + \frac{\Delta_r U_m^\$(0)}{T} \right] T$$

已知反应焓变和热焓函数值，可求得  $\Delta_r U_m^\$(0)$  值。





# 热焓函数

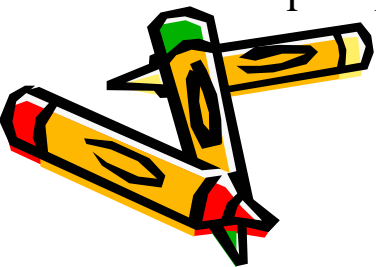


$$\frac{H_m^\$(T) - U_m^\$(0)}{T} = RT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} + R$$

等式左方称为热焓函数。其数值可以通过配分函数求得。当 $T$ 为298.15 K时， $H_m^\$(298.15 K) - U_m^\$(0)$  值有表可查。

利用热焓函数值计算化学反应的焓变：

$$\Delta_r H_m^\$(T) = \left[ \Delta \left\{ \frac{H_m^\$(T) - U_m^\$(0)}{T} \right\} + \frac{\Delta_r U_m^\$(0)}{T} \right] T$$







设反应  $D + E = G$  求平衡常数

$$K_N = \frac{q'_G}{q'_D q'_E} = \frac{N_G^*}{N_D^* N_E^*} \quad q' = q \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)$$

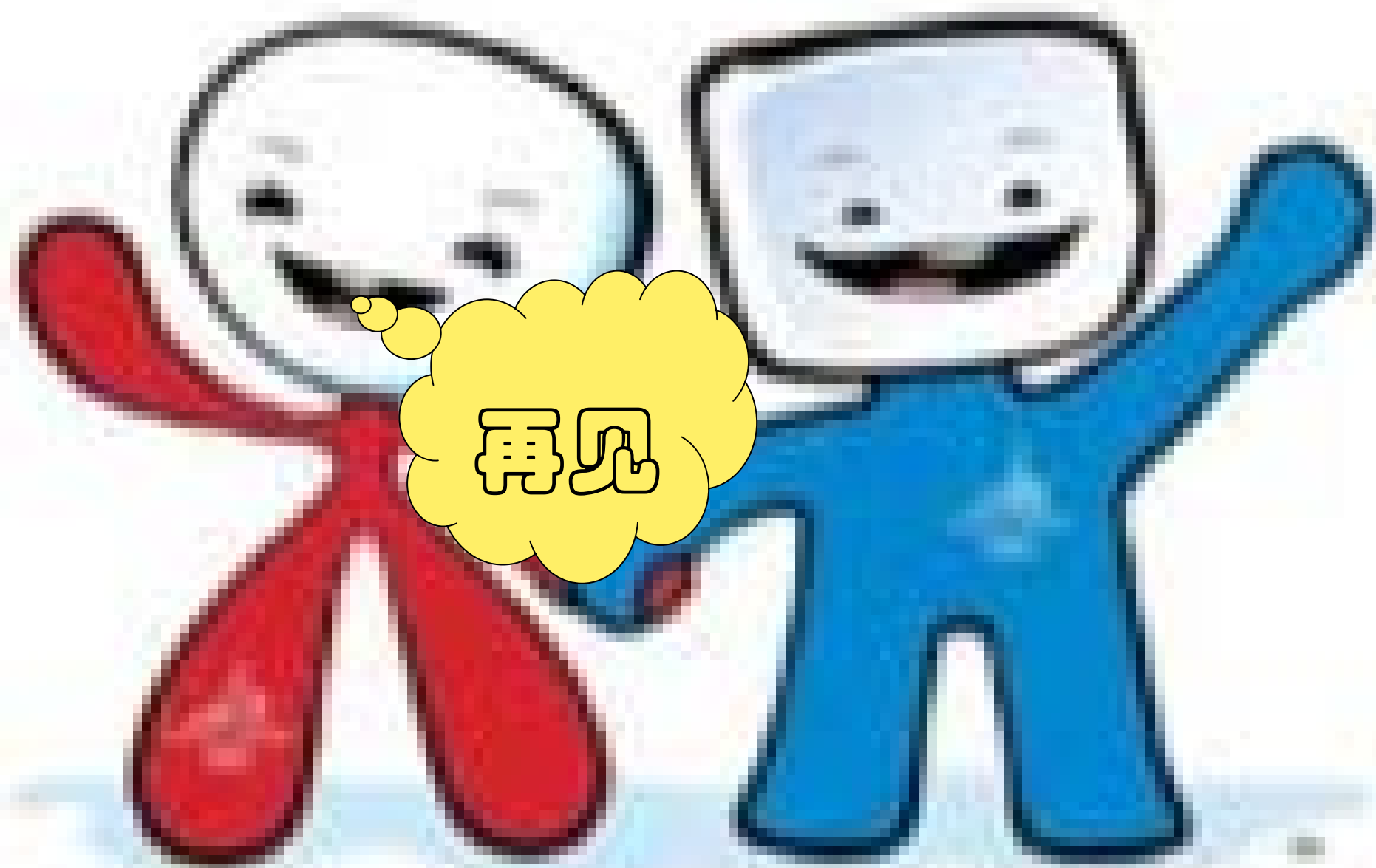
$K_N$  是用分子数目表示的平衡常数， $q$  是将零点能分出以后的总配分函数。

如果将平动配分函数中的  $V$  再分出，则配分函数用  $f$  表示

$$q' = V \cdot f \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right) \quad K_c = \frac{c_G^*}{c_D^* c_E^*} = \frac{f_G}{f_D f_E} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}\right)$$

求出各配分函数  $f$  值，可得到平衡常数  $K_c$  值。





再见

再见